

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 18.12.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.06.16 Bulletin 16/25.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : CENTRE DE COOPERATION INTERNATIONALE EN RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT (CIRAD) — FR, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA) — FR, CENTRE TECHNIQUE INTERPROFESSIONNEL DES OLEAGINEUX ET DU CHANVRE (CETIOM) — FR et SOCIETE INTEROLEAGINEUSE D'ASSISTANCE ET DE DEVELOPPEMENT (S.I.A.) — FR.

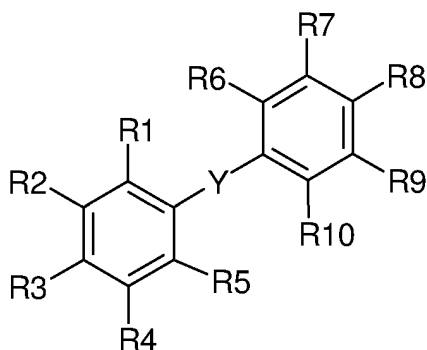
72 Inventeur(s) : AOUF CHAHINEZ, ZAGO ERIKA, LECOMTE JEROME, VILLENEUVE PIERRE, FULCRAND HELENE, FINE FREDERIC et ROUS JEAN FRANCOIS.

73 Titulaire(s) : CENTRE DE COOPERATION INTERNATIONALE EN RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA), CENTRE TECHNIQUE INTERPROFESSIONNEL DES OLEAGINEUX ET DU CHANVRE (CETIOM), SOCIETE INTEROLEAGINEUSE D'ASSISTANCE ET DE DEVELOPPEMENT (S.I.A.).

74 Mandataire(s) : LLR.

54 DIMERES POLYAROMATIQUES.

57 L'invention concerne un composé de formule (A) suivante



(A)

dans laquelle,  
- Y représente une chaîne carbonée saturée ou insaturée comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  
- R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, peuvent représenter chacun un atome d'hydrogène, un groupement -OH, un

groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényles en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements -OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements -OH,

dans laquelle au moins un groupement R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 représente un O-méthyl oxirane.. Elle concerne également le procédé de préparation ainsi que les utilisations du composé de formule (A).



## Dimère polyaromatique

La présente invention concerne le domaine des éthers polyaromatiques de glycidyle, ainsi que leurs applications notamment comme précurseurs de polymères tels que des résines. L'invention concerne également un procédé de préparation amélioré de  
5 composés dimères phénoliques, à partir de ressources renouvelables et les compositions contenant de tels composés.

Le développement de composés issus de ressources renouvelables répond à des préoccupations réglementaires, sociales et environnementales, en permettant de  
10 protéger la santé publique pendant toute leur durée de vie. Cependant, le coût de tels composés est parfois un obstacle à leur mise en œuvre.

Le Bisphénol A est un composé chimique largement utilisé pour ses propriétés thermiques, optiques ou électriques, et dans la synthèse de dérivés polymériques,  
15 comme les résines époxy ou polycarbonates. Il entre ainsi dans la composition de nombreux produits de grande consommation.

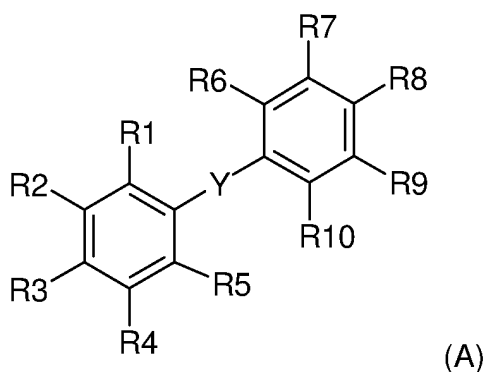
Toutefois, le bisphénol A a été reconnu comme perturbateur endocrinien, pouvant générer des troubles graves de la santé, tels que des cancers et des malformations  
20 fœtales, et son utilisation doit donc être restreinte, voire abandonnée. Il s'agit en outre d'un produit d'origine fossile qui ne répond pas aux exigences d'un développement durable.

Il existe donc un besoin de nouveaux composés, présentant des propriétés  
25 similaires à celles du bisphénol A, mais issus de produits biologiques et dépourvus des effets secondaires néfastes de ce produit. Il existe aussi un besoin en composés biodégradables, pouvant être préparés par un procédé simple avec un bon rendement.

Ces buts et d'autres sont atteints par des composés obtenus par transformation de  
30 molécules issues de matières premières végétales, qui présentent des qualités remarquables et peuvent servir de produits de départ pour des réactions de polymérisation conduisant à des matériaux biodégradables.

A cet effet, l'invention a pour objet un composé de formule (A) :

2



dans laquelle,

- Y représente une chaîne carbonée saturée ou insaturée comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

5 - R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, peuvent représenter chacun

un atome d'hydrogène,

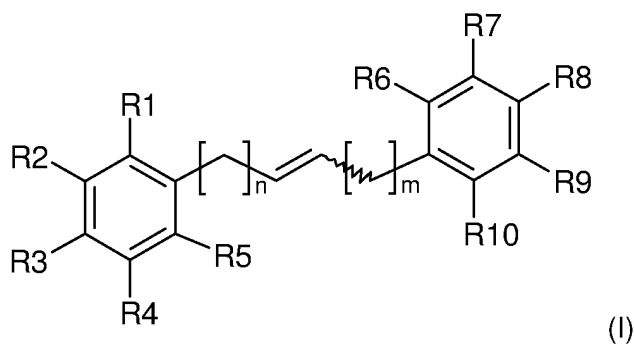
un groupement –OH, ou

un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés  
10 ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou  
15 substitués par un ou plusieurs groupements –OH,

dans laquelle au moins un groupement R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, ou R10 représente un O-méthyl oxirane.

L'invention a également pour objet, un composé de formule (I) suivante :

20



dans laquelle,

- n et m, sont des nombres entiers allant de 0 à 6, choisis indépendamment l'un de l'autre,

- R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, peuvent représenter chacun :

un atome d'hydrogène,  
un groupement –OH, ou

5 un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques,  
10 éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH,  
avec au moins un groupement R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, ou R10 représente un O-méthyl oxirane.

15 De façon avantageuse, les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 et R10 sont choisis de telle sorte qu'au moins un des groupements R1 à R10 représente un radical O-méthyl oxirane.

20 Selon un aspect particulièrement avantageux, au moins un des groupements R1 à R5 représente un radical O-méthyl oxirane et au moins un des groupements R6 à R10 représente un radical O-méthyl oxirane.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de composés de formule (I) à partir de molécules présentes dans des matières premières d'origine  
25 végétale.

Selon l'un des modes de réalisation de l'invention, le procédé met ainsi en œuvre la préparation en une seule étape d'un dérivé glycidylé qui pourra lors d'une étape supplémentaire être soumis à une réaction de métathèse pour donner un dimère – homo et/ou hétérodimère - de formule (I).

30

L'invention concerne enfin des compositions contenant des composés de formule (I), éventuellement sous forme polymérisée, et les applications des composés ou des compositions.

35 Les composés de formule (I) selon l'invention sont des dimères dont les deux unités aromatiques peuvent être identiques ou différentes, et reliées par une chaîne hydrocarbonée insaturée ou saturée dont la longueur peut varier. Ainsi n et m,

identiques ou différents, peuvent valoir 0, 1, 2, 3 ou 4. Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, au moins n ou m vaut 0. Avantageusement, n et m identiques ou différents, valent 0, 1 ou 2, notamment 0 ou 1

5 Les radicaux R1 à R10 peuvent représenter un atome d'hydrogène. R1 à R10 identiques ou différents, peuvent aussi désigner chacun une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que O, Si ou N et pouvant comporter jusqu'à 6 atomes d'O, Si ou N, de préférence 1 ou 2 atomes d'O ou N. Ces chaînes comportent généralement de 1 à 6  
10 atomes de carbone, en particulier il s'agit de chaînes en C1-C4, avantageusement en C1-C2.

R1 à R10 peuvent aussi représenter des sucres, comportant une ou plusieurs sous-unités en C5-C6, en particulier des monosaccharides ou des disaccharides. De tels sucres sont notamment des sucres issus du métabolisme des glucides, comme par  
15 exemple le glucose, le fructose, le xylose ou l'arabinose.

R1 à R10 peuvent également représenter divers groupements protecteurs tels que des esters comprenant une chaîne carboné en C1-C6, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome, en particulier O, Si ou N et pouvant comporter jusqu'à 6 atomes d'O, Si ou N, de préférence 1 ou 2 atomes d'O ou N.  
20 R1 à R10 peuvent également représenter divers groupements protecteurs tels que les éther-oxydes comprenant une chaîne carboné en C1-C12, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome, en particulier O, Si ou N et pouvant comporter jusqu'à 6 atomes d'O, Si ou N, de préférence 1 ou 2 atomes d'O ou N. Par exemple –OSiR', avec R' en C1-C6, il s'agit alors d'un éther de silyle. On peut  
25 notamment citer les éthers de triméthylsilyl, triéthylsilyl, tributylsilyl ou diméthylterbutylsilyl.

Les composés de formule (I) peuvent comporter également plusieurs groupements –OH, parmi les groupements R1 à R10 ou en tant que substituant de chaînes  
30 hydrocarbonées tels que définis ci-avant.

De préférence, les composés de formule (I) comportent un seul groupement –OH libre par cycle aromatique.

Les composés d'intérêt de formule (I) peuvent comporter au moins un groupement  
35 O-méthyl oxirane parmi R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 ; avantageusement, les composés comportent au moins un groupement O-méthyl oxirane sur chaque cycle aromatique, de préférence en position méta ou para. Selon l'un des modes de

réalisation de l'invention, R3 et R8 représentent chacun un radical O-méthyl oxirane.

Avantageusement, le composé de formule (I) ne comporte que deux radicaux O-méthyl oxirane.

- 5 Des composés de formule (I) répondant particulièrement aux objectifs de l'invention présentent au moins un groupement O-méthyl en position méta ou para sur chaque cycle aromatique. De tels composés ont de préférence au moins un des radicaux R2, R4, R7 et R9 représentant un O-méthyl.

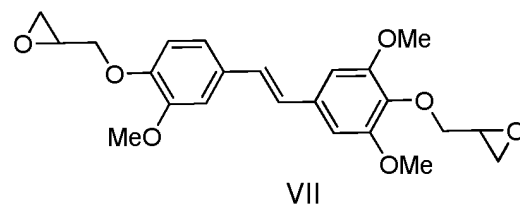
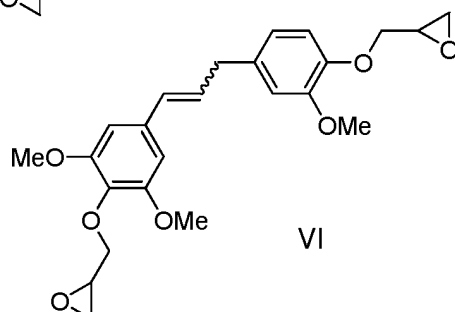
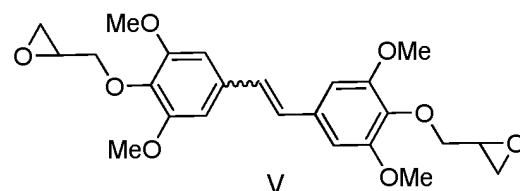
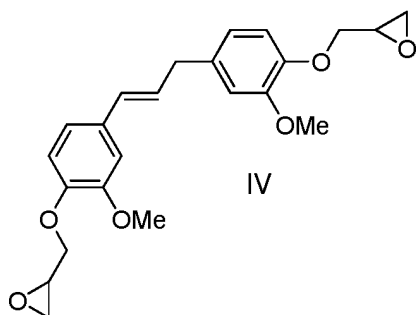
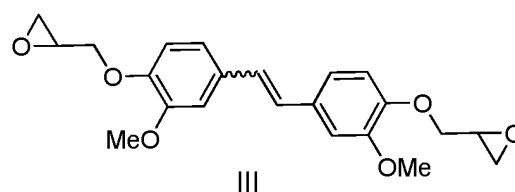
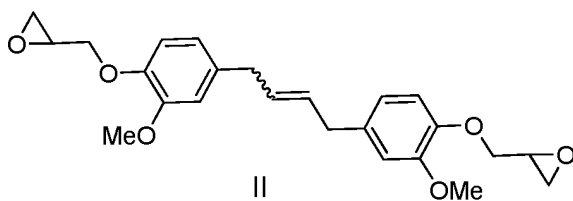
10 R1, R5, R6 et R10 désigneront de préférence des groupements méthyl, méthoxy ou un atome d'hydrogène.

En particulier, dans la formule (I), R1, R5, R6 et R10 représentent chacun un atome d'hydrogène et au moins un des radicaux R2, R4, R7 et R9 représente un O-méthyl.

15 Il est entendu que le composé de formule (I) ne correspond pas à une molécule de resvératrol comprenant des groupements –OH en R2, R4 et R8 ou R3, R7 et R9 et avec n et m valant chacun 0.

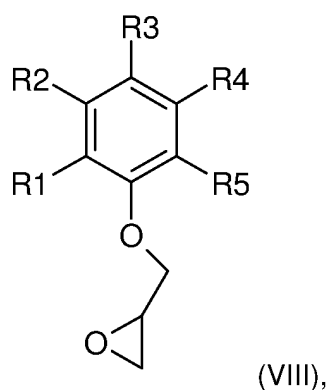
20 Les composés de formule (I) selon l'invention peuvent présenter une chaîne carbonée insaturée reliant deux cycles aromatiques, présentant une insaturation dans une configuration Cis ou Trans. Il est possible d'obtenir via un même procédé des molécules présentant une configuration Trans, Cis ou un mélange de molécules en configuration Trans et Cis, en proportions variables.

25 L'invention a ainsi pour objet des composés répondant à la formule générale (I) et présentant l'une des formules spécifiques ci-dessous :



Les composés de formule (I) selon l'invention sont particulièrement ceux obtenus par  
 5 fonctionnalisation de composés phénoliques naturels, obtenus à partir d'extraits  
 végétaux, en particulier à partir de l'eugénol, du canolol (4-vinyl syringol) et de 4-vinyl  
 guaiacol ; ces molécules peuvent être obtenues respectivement à partir du clou de  
 girofle, du colza et de co-produits agricoles comme la paille de blé.

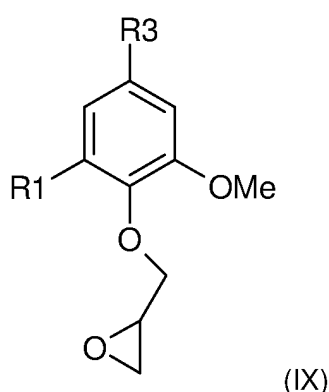
10 L'invention a donc également pour objet des composés précurseurs dans la  
 préparation des composés de formule (I). Ces composés précurseurs présentent en  
 particulier la formule (VIII) suivante :



dans laquelle

R1, R2, R3, R4, R5, choisis indépendamment les uns des autres, représentent chacun un radical alkyle C1-C6 ou alcényle en C2-C6 linéaire, un atome d'hydrogène ou un radical éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements – OH.

Avantageusement l'invention concerne également des précurseurs de formule (IX) suivantes :



dans laquelle

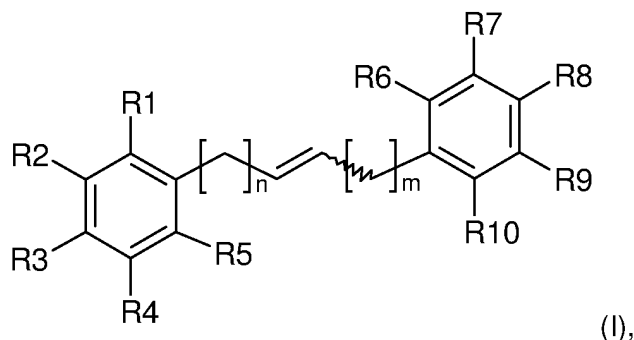
R3 représente un radical alcényle en C2-C6 et R1 représente un atome d'hydrogène ou un radical O-méthyle.

En particulier, R3 représente une chaîne hydrocarbonée présentant au moins une insaturation, linéaire ou ramifiée, en C2-C4. Avantageusement, l'insaturation se situe entre le dernier et l'avant-dernier carbone libre.

Comme indiqué dans ce qui précède, les composés de formule (I) sont particulièrement intéressants car il a été trouvé dans le cadre de la présente invention qu'il est possible de les préparer à partir de composés biosourcés, par des réactions simples à mettre en œuvre et présentant un bon rendement. Ils sont facilement biodégradables, répondant ainsi aux normes de développement durable.

L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'un composé de formule (I) suivante :



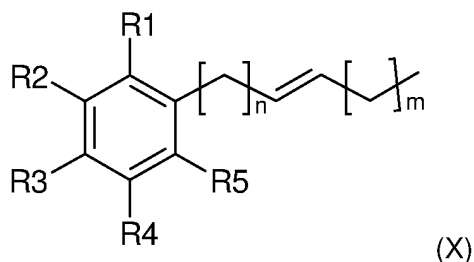


dans laquelle,

- n et m, sont des nombres entiers allant de 0 à 6, choisis indépendamment l'un de l'autre,

- 5 - R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement –OH, un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou
- 10 substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et
- dans laquelle au moins un groupement R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10
- 15 représente un éther oxyde, un éther de silyle ou un ester, comprenant les étapes suivantes :

- a) réaction d'éthérification, de silylation ou d'estérification d'un composé comprenant un groupement phénolique pour obtenir un composé de formule (X) :



20

dans laquelle,

- n et m, sont des nombres entiers allant de 0 à 6, choisis indépendamment l'un de l'autre,

- R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des
- 25 autres, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement –OH, un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou

- cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques,
- 5 éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et
- au moins un des groupements R1 à R5 représente un radical éther oxyde, éther de silyle ou ester,

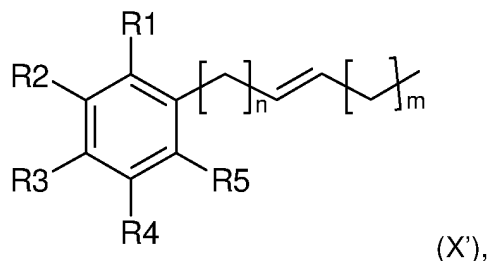
- 10 b) réaction de métathèse d'au moins deux composés de formule (X), identiques ou différents, en présence d'un catalyseur pour obtenir au moins un composé de formule (I).

- Par exemple, la réaction d'estérification est une réaction d'acétylation dans laquelle
- 15 le composé phénolique réagit avec de l'anhydride acétique en excès en présence de pyridine à température ambiante.

- La protection au moins partielle des groupements –OH libres du composé phénolique par des groupements protecteurs tels que des radicaux éther-oxydes, éther
- 20 de silyles ou esters permet d'inactiver les groupements –OH libres et d'améliorer ainsi la réactivité de la réaction de métathèse ayant lieu à l'étape b).

- Avantageusement, au cours de l'étape a), le composé phénolique réagit avec de l'épichlorhydrine afin d'obtenir un composé de formule (X) dans lequel au moins un des
- 25 groupements R1 à R5 représente un radical O-méthyl oxirane. Cette réaction d'O-glycidylation des composés phénoliques de départ permet d'obtenir des composés (X) avec une réactivité améliorée. Avantageusement, cela permet d'éviter d'effectuer deux étapes supplémentaires de protection avant la mise en œuvre de l'étape b), puis de déprotection après l'étape b). En effet, l'étape a) permet à la fois d'introduire le
- 30 groupement méthyloxirane et d'inactiver l'hydroxyle phénolique responsable de la désactivation du catalyseur lors de l'étape de métathèse.

De façon avantageuse, le composé phénolique est de formule (X') suivante :



dans laquelle,

- n et m, sont des nombres entiers allant de 0 à 6, choisis indépendamment l'un de l'autre,
- 5 - R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement –OH, un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou
- 10 substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et dans laquelle au moins un des groupements R1 à R5 représente un groupement –OH.
- 15 De façon particulièrement avantageuse, le composé phénolique est l'eugénol, le 4-vinyl guaiacol ou le canolol.

De préférence, l'étape a) est effectuée par action d'un catalyseur de transfert de phase en milieu alcalin.

20

Il est entendu que la signification de radicaux R1 à R 10 pourra être telle que définie dans l'ensemble de ce qui précède.

En particulier, le composé de formule (X) obtenu à l'issue de l'étape a) peut être un

25 dérivé glycidylé de l'eugénol, du 4-vinyl guaiacol ou du canolol.

Avantageusement, le catalyseur utilisé lors de l'étape b) est un catalyseur de Grubbs.

Par catalyseur de Grubbs on entend complexe métal de transition-carbène, en

30 particulier complexe de ruthénium ; il peut s'agir de catalyseur de Grubbs de deuxième génération. On utilise notamment le benzylidene [1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidene] dichloro(tricyclohexyl-phosphine) ruthénium.

Cette étape a) d'éthérification, de silylation ou d'estérification, de préférence la glycidylation, du composé phénolique peut être partielle, auquel cas tous les groupements –OH du composé phénolique ne réagissent pas lors de cette réaction, ou  
 5 au contraire totale, auquel cas tous les groupements –OH du composé phénolique réagissent au cours de cette réaction. Les groupements –OH du composé phénolique se retrouveront soit partiellement substitués par un radical éther oxyde, éther de silyle ou ester, de préférence par un groupement O-méthyl oxirane, soit totalement substitués par un radical éther oxyde, éther de silyle ou ester, de préférence par un groupement  
 10 O-méthyl oxirane.

Les hydroxyles libres des composés de formule (I) parmi R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 peuvent résulter d'une réaction partielle d'éthérification, de silylation ou d'estérification, de préférence de glycidylation, dans laquelle tous les groupements –  
 15 OH libres du composé phénolique ne réagissent pas lors de l'étape a) du procédé. Ils peuvent par ailleurs provenir d'une étape ultérieure de déprotection d'au moins un radical éther oxyde, éther de silyle ou ester, de préférence d'un groupement O-méthyl oxirane du composé de formule (I). Une telle déprotection d'au moins un groupement O-méthyl oxirane du composé de formule (I) peut par exemple être mise en œuvre par  
 20 hydrogénation en présence de palladium sur charbon (Pd/C).

A l'étape b), la réaction de dimérisation peut être effectuée en présence de plusieurs types de composés de formule (X), dans lesquels les radicaux R1 à R10 ont des significations différentes.  
 25 On obtiendra ainsi un composé de formule (I) ou un mélange de composés de formule (I), en des proportions variables, en faisant varier les conditions réactionnelles. De façon avantageuse, on obtiendra un mélange de 2, 3 ou 4 composés de formule (I). Il s'agira généralement d'un mélange d'homodimères et d'hétérodimères.

30 Selon les modes de réalisation de l'invention, on obtient les composés de formules (II) à (VII) tels que définis dans ce qui précède.

On peut obtenir ces composés (II) à (VII) en configurations *trans* ou *cis*, ou un mélange de composés dans ces deux configurations.  
 35

Selon l'un des modes de mise en œuvre de l'invention, l'étape b) du procédé sera suivie d'une étape d'hydrogénation de la double liaison du composé de formule (I) afin

d'obtenir un composé de formule (A) dans laquelle Y représente une chaîne carbonée saturée comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Les composés de formule (I) et (A) selon l'invention pourront être utiles par exemple  
5 comme anti-oxydants, ou comme précurseurs de polymères substitués du bisphénol A et de ses dérivés.

L'invention a donc également pour objet une composition à usage cosmétique, pharmaceutique, comprenant au moins un composé de formule générale (I) et un  
10 excipient physiologiquement acceptable.

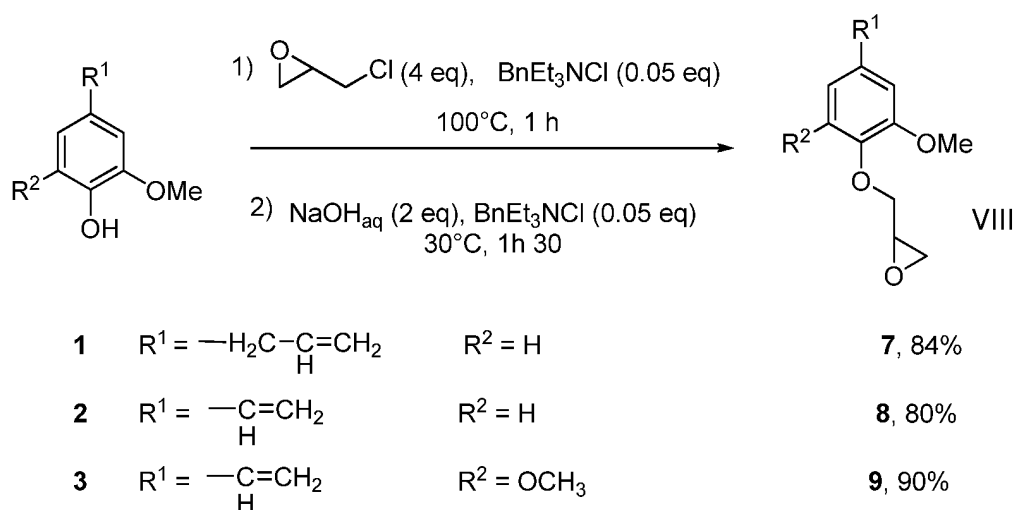
Elle concerne aussi l'utilisation de composés de formule (I) à (VIII) tels que définis dans ce qui précède, en tant que médicament, précurseur d'un polymère ou agent antioxydant.

15

Un autre objet de l'invention est un polymère thermodurcissable ou thermoplastique qui comprend des sous-unités de formule (I) ou (A) telle que définie plus haut, et un procédé de préparation d'un polymère à partir des dits composés de formule (I) à (VII).

20 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaitront à la lecture des exemples illustratifs qui suivent.

### Exemple 1 : préparation de monomères aromatiques glycidylés



25

Schéma 1 : Synthèse des monomères aromatiques glycidylés (7), (8) et (9) dérivés

respectivement de l'eugénol (1), du 4-vinyl guaiacol (2) et du canolol (3).

La réaction d'O-glycidylation des composés 1, 2 et 3 est menée en présence d'épichlorhydrine en milieu alcalin.

- 5 L'épichlorhydrine utilisée est commercialisée par l'entreprise Sigma-Aldrich (référence produit : 45340-1L). Il s'agit d'un mélange racémique des deux formes énantiomères.

Dans un ballon de 250 ml à deux cols équipé d'un condenseur, d'un bouchon à septum et d'un barreau d'agitation magnétique, on a ajouté 1 g des composés 1, 2 ou 10 3, dans 4 équivalent molaire d'épichlorhydrine. La suspension est chauffée à 100 °C et 0,05 équivalent molaire de chlorure de benzyltriéthylammonium (BnEt<sub>3</sub>NCl) sont ajoutés.

Après 90 min, la solution résultante est refroidie à 30 °C et on ajoute 2 équivalents molaires d'une solution aqueuse de NaOH à 20% en poids avec une quantité identique 15 de catalyseur de transfert de phase (BnEt<sub>3</sub>NCl).

Le mélange est agité vigoureusement pendant 90 min. La phase organique est séparée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée sous vide.

Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (70:30, v/v) pour obtenir les produits 7, 8 et 9.

- 20 L'épichlorhydrine est donc mise en excès en milieu alcalin, en présence d'une quantité catalytique de BnEt<sub>3</sub>NCl, afin de réagir avec les composés 1, 2 et 3 pour donner respectivement les composés glycidylés 7, 8 et 9 selon le schéma 1 ci-avant.

Lors de cette réaction le proton de l'hydroxy phénol se trouve substitué par le groupement méthyl oxirane. Les spectres RMN du proton et du carbone ci-après des 25 composés glycidylés 7, 8 et 9 permettent de mettre en évidence cette substitution.

Spectre du RMN H<sup>1</sup> du dérivé glycidylé de l'eugénol

2-((4-allyl-2-méthoxyphénoxy)méthyl)oxirane **7** : Huile incolore, 84% de rendement (5,12 mmol).

- 30 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 2,67 (dd, J= 5,1, 2,7 Hz, 1H, Hγ'), 2,82 (m, 1H, Hγ), 3,29-3,30 (m, 2H, H7 and Hβ), 3,75 (s, 3H, Me), 3,77 (m, 1H, Hα'), 4,24 (dd, J= 11,3, 2,7 Hz, 1H, Hα), 5,04 (dd, J= 12,5, 8,0 Hz, 2H, H9), 5,93 (tdd, J= 16,8, 10,0, 6,8 Hz, 1H, H8), 6,68 (d, J= 8,1 Hz, 1H, H5), 6,80 (s, 1H, H3), 6,87 (d, J=8,1 Hz, 1H, H6) ppm, <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 39,3(C7), 44,0 (Cγ), 50,0 (Cβ), 55,6 (Me), 70,2 (Cα), 35 112,7 (C3), 113,9 (C6), 115,7 (C9), 120,3 (C5), 133,1 (C4), 138,0 (C8), 146,2 (C1), 149,1 (C2) ppm. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> calcd. C 70,89, H 7,32; found. C 70,57, H 7,21.

Spectres du RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du dérivé glycidylé du 4-vinyl guaiacol

2-((2-méthoxy-4-vinylphénoxy)méthyl)oxirane **8** : solide jaune clair, 80% de  
5 rendement (5.32 mmol).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 2.68 (dd,  $J$ = 5.0, 2.6 Hz, 1H,  $\text{H}_\gamma'$ ), 2.83 (m, 1H,  $\text{H}_\gamma$ ),  
3.32 (qd,  $J$ = 6.8, 3.1 Hz, 1H,  $\text{H}_\beta$ ), 3.78-3.82 (m, 1H,  $\text{H}_\alpha'$ ), 3.71 (s, 3H, Me), 4.27 (dd,  $J$ =  
11.3, 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}_\alpha$ ), 5.13 (d,  $J$ = 11.0 Hz, 1H, H8), 5.74 (d,  $J$ = 17.6 Hz, 1H, H8), 6.65  
(dd,  $J$ = 17.6, 11.0 Hz, 1H, H7), 6.92 (d,  $J$ = 8.3 Hz, 1H, H5), 6.94 (d,  $J$ =8.3 Hz, 1H, H6),  
10 7.11 (s, 1H, H3) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 43.8 ( $\text{C}_\gamma$ ), 49.7 ( $\text{C}_\beta$ ), 55.4  
(Me), 69.8 ( $\text{C}_\alpha$ ), 109.3 (C3), 112.2 (C8), 113.1 (C6), 119.1 (C5), 130.7 (C4), 136.4 (C7),  
147.7 (C1), 149.0 (C2) ppm.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$  calcd. C 69.88, H 6.84; found. C 69.98, H 6.96.

Spectre du RMN  $^1\text{H}$  du dérivé glycidylé du canolol

15 2-((2,6-diméthoxy-4-vinylphénoxy)méthyl)oxirane **9** : solide vert clair, 90% de  
rendement (5.0 mmol).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 2.56 (dd,  $J$ = 5.1, 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}_\gamma'$ ), 2.73 (m, 1H,  $\text{H}_\gamma$ ),  
3.24 (dt,  $J$ = 6.8, 2.9 Hz, 1H,  $\text{H}_\beta$ ), 3.74 (dd,  $J$ = 11.5, 6.5 Hz, 1H,  $\text{H}_\alpha'$ ), 3.80 (s, 6H, Me),  
4.07 (dd,  $J$ = 11.5, 3.0 Hz, 1H,  $\text{H}_\alpha$ ), 5.21 (d,  $J$ = 11.0 Hz, 1H, H8), 5.80 (d,  $J$ = 17.6 Hz,  
20 1H, H8), 6.66 (dd,  $J$ = 17.6, 11.0 Hz, 1H, H7), 6.79 (s, 2H, H5 and H3) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR  
(125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 43.3 ( $\text{C}_\gamma$ ), 50.3 ( $\text{C}_\beta$ ), 56.0 (Me), 63.9 ( $\text{C}_\alpha$ ), 103.5 (2C, C3 and  
C5), 113.7 (C8), 133.0 (C4), 136.3 (C7), 136.7 (C1), 153.0 (2C, C2 and C6) ppm.  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$  calcd. C 66.09, H 6.83; found. C 65.88, H 6.62.

25

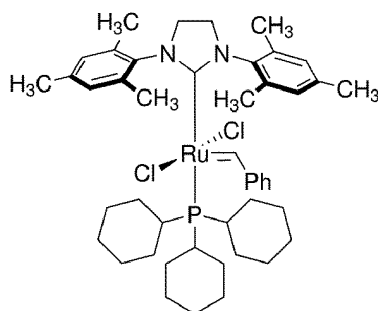
## Exemple 2 : Préparation de composés par métathèse

### a) Métathèse croisée en présence de plusieurs monomères

On réalise une dimérisation des composés glycidylés obtenus dans l'exemple 1 par  
30 métathèse croisée, en faisant réagir deux composés choisis parmi 7, 8 et 9.

La dimérisation de deux composés glycidylés permet d'obtenir un mélange d'homo-  
dimère et d'hétéro-dimère, ainsi que d'autres composés dimériques et/ou  
monomériques. Le catalyseur utilisé dans les exemples est de formule chimique  
35 suivante :

15



(XII).

Il s'agit du catalyseur de Grubbs 2ème génération.

Les réactions de métathèse des composés 7-8, 8-9 et 7-9 sont réalisées dans des conditions de réactions identiques détaillées ci-après.

5 On mélange dans un ballon :

- 0,5 mmol du composé 7 avec 0,5 mmol du composé 8 ; ou
- 0,5 mmol du composé 8 avec 0,5 mmol du composé 9 ; ou
- 0,5 mmol du composé 7 avec 0,5 mmol du composé 9 ;

avec 0,025 mmol de catalyseur de Grubbs 2ème génération (formule XII) à 5 mol%,  
10 dans 1 ml de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

On chauffe ce mélange à 42 °C, sous une atmosphère d'argon, pendant 48 h. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit brut est purifié par Chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (50:50, v/v) pour donner les produits suivants :

15

Par la métathèse des composés 7 et 8, on obtient le mélange des composés suivants :

- un composé **IV**, en quantité de 0,09 mmol, soit un rendement de 36%,  
20 correspondant au 2,2'-(4,4'-(prop-1-ène-1,3-diyl)bis(2-méthoxy-4,1-phénylène))bis(oxy)bis(méthylène)dioxirane de spectre RMN  $^1\text{H}$  :

$^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 2.67 (m, 2H,  $\text{H}\gamma'$ ), 2.83 (m, 1H,  $\text{H}\gamma$ ), 3.32 (m, 2H,  $\text{H}\beta$ ), 3.43 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 2H,  $\text{H}_9$ ), 3.75 (m, 2H,  $\text{H}\alpha'$ ), 3.77 (s, 3H, Me), 3.78 (s, 3H, Me), 4.26 (dd,  $J$  = 11.0, 2.7 Hz, 1H,  $\text{H}\alpha$ ), 6.31 (m, 1H,  $\text{H}_8$ ), 6.37 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 6.74 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H,  $\text{H}_{5\text{B}}$ ), 6.87-6.91 (m, 4H,  $\text{H}_{5\text{A}}$ ,  $\text{H}_{6\text{A}}$ ,  $\text{H}_{6\text{B}}$  and  $\text{H}_{3\text{B}}$ ), 7.05 (s, 1H,  $\text{H}_{3\text{A}}$ ) ppm.  
 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 38.0 ( $\text{C}_9$ ), 43.5 (2C,  $\text{C}\gamma$ ), 49.5 (2C,  $\text{C}\beta$ ), 55.2 (2C, Me), 69.5 (2C,  $\text{C}\alpha$ ), 108.9 ( $\text{C}_{3\text{A}}$ ), 112.2 ( $\text{C}_{3\text{B}}$ ), 113.0 ( $\text{C}_{6\text{A}}$ ), 113.4 ( $\text{C}_{6\text{B}}$ ), 118.6 ( $\text{C}_{5\text{A}}$ ),



120.0 (C5<sub>B</sub>), 127.5 (C8), 129.5 (C7), 133.2 (2C, C4<sub>A</sub> and C4<sub>B</sub>), 145.8 (C1<sub>B</sub>), 146.8 (C1<sub>A</sub>), 148.7 (C2<sub>B</sub>), 148.8 (C2<sub>A</sub>) ppm. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> calculé. C 69.33, H 6.58; déterminé. C 69.08, H 6.13.

- un composé **II**, en quantité de 0,025 mmol, soit un rendement de 10%, correspondant au 4,4'-(but-2-ène-1,4-diyl)bis(2-méthoxyphénol), de spectre RMN <sup>1</sup>H :

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 2.67 (dd, J= 5.1, 2.7 Hz, 1H, Hγ'), 2.82 (m, 1H, Hγ),

5 3.26 (d, J= 4.8 Hz, 2H, H7), 3.30 (td, J= 9.4, 4.8 Hz, 1H, Hβ), 3.73 (s, 3H, Me), 3.76 (dd, J= 11.0, 6.4 Hz, 1H, Hα'), 4.23 (dd, J= 11.4, 2.7 Hz, 1H, Hα), 5.63 (t, J= 3.8 Hz, 1H, H8), 6.66 (d, J= 8.2 Hz, 1H, H5), 6.79 (s, 1H, H3), 6.86 (d, J= 8.2 Hz, 1H, H6) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 37.8 (C7), 43.9 (Cγ), 50.0 (Cβ), 55.5 (Me), 70.2 (Cα), 112.6 (C3), 114.0 (C6), 120.2 (C5), 130.4 (C8), 133.9 (C4), 146.1 (C1), 149.1 (C2)

10 ppm. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> calculé. C 69.88, H 6.84; déterminé. C 69.12, H 6.32.

et

- un composé **III**, en quantité de 0,11 mmol, soit un rendement de 44%, correspondant au 4,4'-(éthène-1,2-diyl)bis(2-méthoxyphénol), solide jeune clair de spectre RMN <sup>1</sup>H :

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 2.70 (dd, J= 5.0, 2.6 Hz, 1H, Hγ'), 2.85 (m, 1H, Hγ), 3.34 (m, 1H, Hβ), 3.82 (dd, J= 10.0, 5.1 Hz, 1H, Hα'), 3.84 (s, 3H, Me), 4.30 (dd, J= 11.4, 2.7 Hz, 1H, Hα), 6.95 (d, J= 8.3 Hz, 1H, H6), 7.05 (d, J= 8.3 Hz, 1H, H5), 7.08 (s,

20 1H, H7), 7.23 (s, 1H, H3) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 43.0 (Cγ), 49.3 (Cβ), 54.9 (Me), 69.3 (Cα), 109.0 (C3), 112.7 (C6), 118.8 (C5), 125.8 (C7), 130.3 (C4), 146.7 (C1), 148.6 (C2) ppm. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> calculé. C 68.74, H 6.29; déterminé. C 67.98, H 5.88.

Par la métathèse des composés 8 et 9, on obtient le mélange des composés

25 suivants :

- un composé **VII**, en quantité de 0,075 mmol, soit un rendement de 30%,

- un composé **V**, en quantité de 0,082 mmol, soit un rendement de 33%, correspondant au 4,4'-(éthène-1,2-diyl)bis(2,6-diméthoxyphénol), solide jaune clair de spectre RMN <sup>1</sup>H :

30 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 2.58 (dd, J= 5.0, 2.7 Hz, 1H, Hγ'), 2.75 (m, 1H, Hγ), 3.25 (dt, J= 6.8, 2.9 Hz, 1H, Hβ), 3.76 (dd, J= 11.5, 6.5 Hz, 1H, Hα'), 3.84 (s, 6H, Me), 4.10 (dd, J= 11.5, 2.9 Hz, 1H, Hα), 6.92 (s, 2H, H3 and H5), 7.18 (s, 1H, H7) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 43.3 (Cγ), 50.3 (Cβ), 55.9 (Me), 74.0 (Cα), 103.6 (2C,

C3 and C5), 127.9 (C7), 133.0 (C4), 136.0 (C1), 153.0 (C2) ppm.  $C_{24}H_{28}O_8$  calculé. C 64.85, H 6.35; déterminé. C 65.06, H 6.19.

et

- 5 - un composé **III**, en quantité de 0,06 mmol, soit un rendement de 24%.

Par la métathèse des composés 7 et 9, on obtient un mélange des composés suivants :

- un composé **II** : en quantité de 0,04 mmol, soit un rendement de 16%,
  - 10 - un composé **V** : en quantité de 0,04 mmol, soit un rendement de 16%,
  - un composé **IV** : en quantité de 0,12 mmol, soit un rendement de 48%, solide jaune clair correspondant au ((2,6-diméthoxy-4-(3-(3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxy)phényl)prop-1-ényl)phénoxy)méthyl)oxirane, de spectre RMN  $^1H$  :
- $^1H$ NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 2.55 (dd,  $J$ = 5.2, 2.7 Hz, 1H,  $H\gamma'$ ), 2.67 (dd,  $J$ = 5.0, 2.6 Hz, 1H,  $H\gamma'$ ), 2.72 (m, 1H,  $H\gamma$ ), 2.82 (m, 1H,  $H\gamma$ ), 3.23 (m, 1H,  $H\beta$ ), 3.30 (m, 1H,  $H\beta$ ), 3.44 (d,  $J$ = 5.1 Hz, 2H,  $H_9$ ), 3.71 (dd, 2H,  $H\alpha'$ ), 3.76 (s, 3H, Me), 3.77 (s, 6H, Me), 4.05 (dd,  $J$ = 11.4, 3.0 Hz, 1H,  $H\alpha$ ), 4.24 (dd,  $J$ = 11.3, 2.5 Hz, 1H,  $H\alpha$ ), 6.38 (s, 2H,  $H_7$  and  $H_8$ ), 6.71 (s, 2H,  $H_{3A}$  and  $H_{5A}$ ), 6.73 (d,  $J$ = 8.2 Hz, 1H,  $H_{5B}$ ), 6.86 (s, 1H,  $H_{3B}$ ), 6.90 (d,  $J$ = 8.2 Hz, 1H,  $H_{6B}$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 37.8 (C9), 42.8 ( $C\gamma_A$ ), 43.2 ( $C\gamma_B$ ), 49.4 ( $C\beta_A$ ), 49.7 ( $C\beta_B$ ), 55.3 (Me $_B$ ), 69.5 ( $C\alpha_B$ ), 73.4 ( $C\alpha_A$ ), 55.3 (2C, Me $_A$ ), 103.0 (2C,  $C_{3A}$  and  $C_{5A}$ ), 112.4 ( $C_{3B}$ ), 113.2 ( $C_{6B}$ ), 120.0 ( $C_{5B}$ ), 128.7 (C8), 129.8 (C7), 132.7 ( $C_{4A}$ ), 132.8 ( $C_{4B}$ ), 145.2 ( $C_{1A}$ ), 145.7 ( $C_{1B}$ ), 148.5 ( $C_{2B}$ ), 152.4 (2C,  $C_{2A}$  and  $C_{6A}$ ) ppm.  $C_{24}H_{28}O_7$  calculé. C 67.28, H 6.59; déterminé. C 66.90, H 6.28.

- 25 et,

- un composé **VII** : en quantité de 0,012 mmol, soit un rendement de 5%, solide jaune clair, correspondant au 2-((2,6-diméthoxy-4-(3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxy)styryl)phénoxy)méthyl)oxirane, de spectre RMN  $^1H$  :

- 30  $^1H$ NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 2.57 (dd,  $J$ = 5.0, 2.6 Hz, 1H,  $H\gamma'_A$ ), 2.70 (dd,  $J$ = 5.0, 2.6 Hz, 1H,  $H\gamma'_B$ ), 2.74 (m, 1H,  $H\gamma_A$ ), 2.84 (m, 1H,  $H\gamma_B$ ), 3.25 (m, 1H,  $H\beta_A$ ), 3.34 (m, 1H,  $H\beta_B$ ), 3.75 (dd,  $J$ = 11.5, 6.5 Hz, 1H,  $H\alpha'_A$ ), 3.82 (m, 1H,  $H\alpha'_B$ ), 3.83 (s, 6H, Me $_A$ ), 3.85 (s, 3H, Me $_B$ ), 4.10 (dd,  $J$ = 11.6, 3.0 Hz, 1H,  $H\alpha_A$ ), 4.30 (dd,  $J$ = 11.4, 2.7 Hz, 1H,  $H\alpha_B$ ), 6.90 (s, 2H,  $H_{5A}$  and  $H_{3A}$ ), 6.96 (d,  $J$ = 8.3 Hz, 1H,  $H_{6B}$ ), 7.07 (d,  $J$ = 8.7 Hz, 1H,  $H_{5B}$ ), 7.10 (d,  $J$ = 16.3 Hz, 2H,  $H_7$  and  $H_8$ ), 7.24 (s, 1H,  $H_{3A}$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 43.0 ( $C\gamma_A$ ), 43.5 ( $C\gamma_B$ ), 49.3 ( $C\beta_B$ ), 50.0 ( $C\beta_A$ ), 55.1 (Me $_B$ ), 55.5 (2C,
- 35

Me<sub>A</sub>), 69.6 (C<sub>αB</sub>), 73.6 (C<sub>αB</sub>), 103.1 (2C, C3<sub>A</sub> and C5<sub>A</sub>), 108.9 (C3<sub>B</sub>), 112.9 (C6<sub>B</sub>), 119.2 (C5<sub>B</sub>), 126.1 (C7), 127.5 (C8), 130.3 (C4<sub>B</sub>), 132.8 (C4<sub>A</sub>), 135.4 (C1<sub>A</sub>), 147.1 (C1<sub>B</sub>), 148.3 (C2<sub>B</sub>), 152.6 (2C, C2<sub>A</sub> and C6<sub>A</sub>) ppm. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> calculé. C 66.65, H 6.32; déterminé. C 67.02, H 6.63.

5

Entrée	Monomères	Produits		Rendement <sup>a</sup> (%)
		Homodimères	Hétérodimères	
iv	<b>7+8</b>	<b>III</b>		44
		<b>II</b>		10
			<b>IV</b>	36
v	<b>7+9</b>	<b>II</b>		16
		<b>V</b>		16
			<b>IV</b>	48
			<b>VII</b>	5
vi	<b>8+9</b>	<b>V</b>		33
		<b>III</b>		24
			<b>VII</b>	30

<sup>a</sup> Rendement isolé

**Tableau 1** : Métathèse croisée des dérivés **7**, **8** and **9**.

De façon générale, la métathèse croisée de deux composés différents conduit à l'obtention de trois produits, deux homo-dimères et un hétéro-dimère.

10 Dans le cas des composés **7-8** et **8-9**, on obtient les trois produits de réaction attendus, respectivement **II-III-IV** et **III-V-VII** avec un rendement global de l'ordre de 90%.

La métathèse du mélange **7-9** conduit quant à elle à quatre produits **II-V-VI-VII** avec un rendement global de 85%.

15

On remarque toutefois qu'en présence de métaux de transition, le groupement allylique (propényl-2,3) s'isomérise en groupement propenyl-1,2. L'existence des deux isomères du composé **7**, dans le milieu réactionnel conduit à la formation de trois composés : homo-dimère du premier isomère de **7**, homo-dimère du second isomère

20 de **7** et l'hétéro-dimère des deux isomères de **7**.

#### b) Métathèse croisée en présence d'un seul monomère

Lors de cette réaction, on mélange dans un ballon 1mmol de **7**, **8** ou **9** et 0,05mmol

25 de catalyseur de Grubbs II (5 mol%, de formule XII) dans 1ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que l'on chauffe à 42 ° C, sous atmosphère d'argon, pendant 48 h.

Le mélange est concentré sous vide. Le résidu est ensuite purifié par Chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (50:50, v/v) pour donner les produits suivants :

5 A partir de **7** :

- on obtient 0,28 mmol d'un composé **II**, soit un rendement de 56%,
- on obtient 0,05 mmol d'un composé **III**, soit un rendement de 10%, et
- on obtient 0,07 mmol d'un composé **IV**, soit un rendement de 14%.

A partir de **8** :

- on obtient 0,38 mmol d'un composé **III**, soit un rendement de 76%.

A partir de **9** :

- on obtient 0,39 mmol d'un composé **V**, soit un rendement de 78%.

L'identification des composés **II**, **III**, **IV** et **V** est telle qu'énumérée ci-avant dans l'exemple.

- 10 Dans le cas des substrats non glycidylés, c'est-à-dire comprenant leurs groupements –OH libres, aucun produit de réaction n'est observé sauf dans le cas de l'eugénol où l'on obtient un rendement maximal de 15% en produit de dimérisation.

Entrée	Monomères	Produits		Rendement <sup>a</sup> (%)
		Homodimères	Hétérodimères	
i	<b>7</b>	<b>II</b>		56
		<b>III</b>		10
			<b>IV</b>	14
ii	<b>8</b>	<b>III</b>		76
iii	<b>9</b>	<b>IV</b>		78

<sup>a</sup> Rendement isolé

15

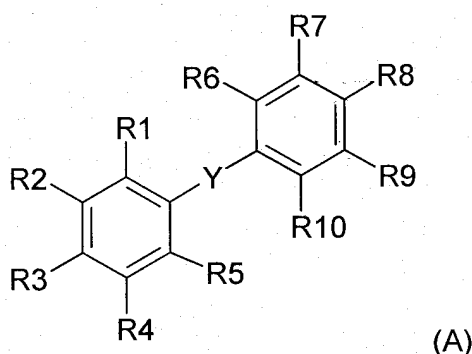
**Exemple 3 : Préparation d'une résine époxy à partir d'un composé de formule (I) selon l'invention.**

- 20 Pour la production d'une résine époxy, 1 mmol de composé de formule (V) est mélangé mécaniquement, à température ambiante, avec 1 mmol de diamine isophorone (IPD).

Le mélange est ensuite placé dans un moule en silicone et réticulé à 100° C pendant 12h, suivie de 2 h à 250° C.

## REVENDICATIONS

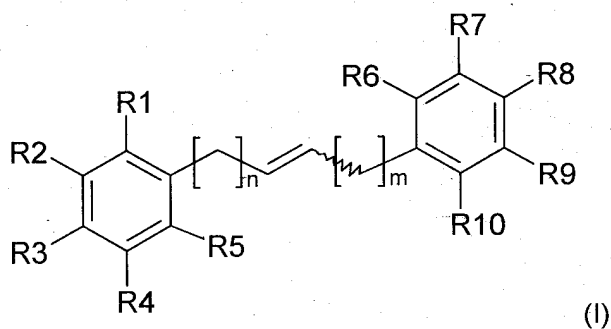
1. Composé de formule (A) :



dans laquelle,

- 5 - Y représente une chaîne carbonée saturée ou insaturée comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, peuvent représenter chacun un atome d'hydrogène, un groupement –OH, un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et les radicaux éther oxydé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH,
- 10 dans laquelle au moins un groupement R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 représente un O-méthyl oxirane.

20 2. Composé selon la revendication 1, de formule (I) suivante :



dans laquelle,

- n et m, sont des nombres entiers allant de 0 à 6, choisis indépendamment l'un de

l'autre,

- R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement –OH, un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements –OH, et dans laquelle au moins un groupement R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 représente un O-méthyl oxirane.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel au plus un des groupements R1 à R5 représente un groupement –OH libre, et au plus un des groupements R6 à R10 représente un groupement –OH libre

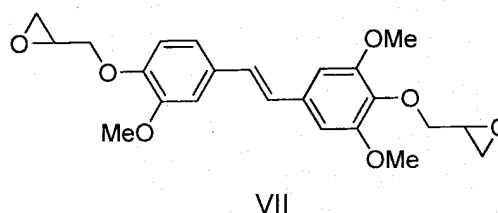
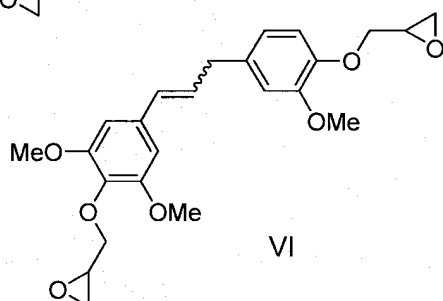
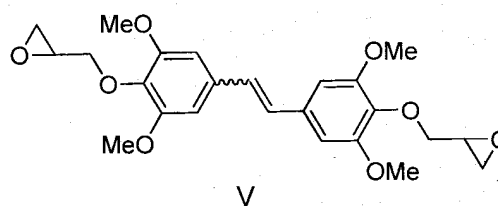
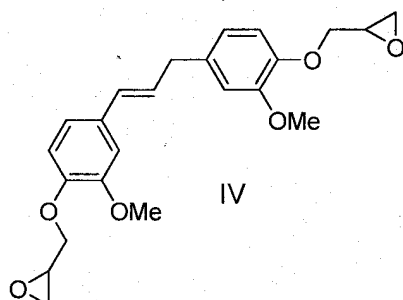
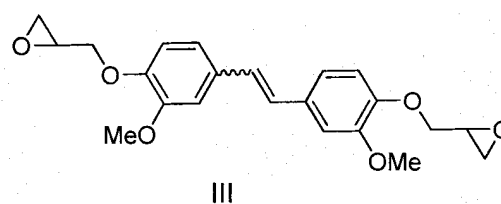
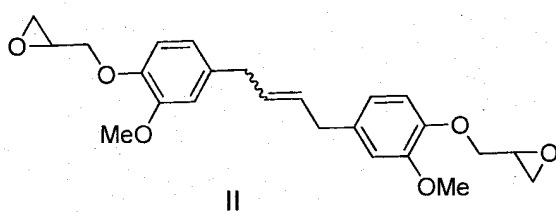
4. Composé selon l'une au moins des revendications 1 à 3, dans lequel R3 et R8 représentent chacun un radical O-méthyl oxirane.

5. Composé selon l'une au moins des revendications 1 à 4, dans lequel R1, R5, R6 et R10 représentent chacun un atome d'hydrogène et au moins un des radicaux R2, R4, R7 et R9 représente un O-méthyl.

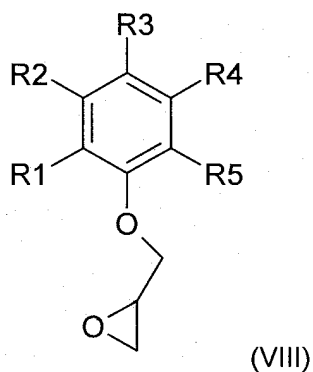
6. Composé selon l'une au moins des revendications 2 à 5, dans lequel n et m, indépendamment, valent chacun 0 ou 1.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, de formules suivantes :

23



8. Composé de formule (VIII) suivante :



5

dans laquelle

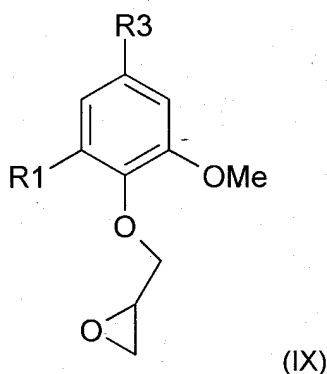
R1, R2, R3, R4, R5, choisis indépendamment les uns des autres, représentent chacun un radical alkyle C1-C6 ou alcényle en C2-C6 linéaire, un atome d'hydrogène ou un radical éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements – OH.

10



24

9. Composé selon la revendication 8, de formule (IX) suivante :



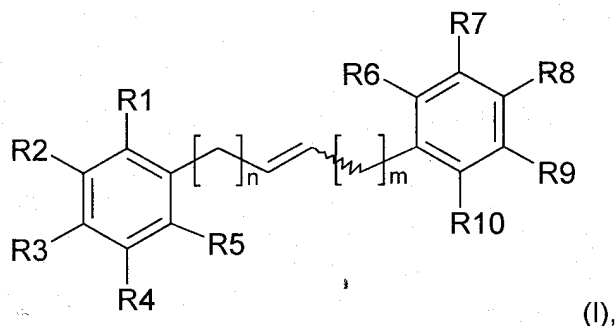
dans laquelle

- R3 représente un radical alcényle en C2-C6 et
- 5 - R1 représente un atome d'hydrogène ou à un radical O-méthyle.

10. Composition à usage cosmétique, pharmaceutique ou alimentaire, comprenant au moins un composé de formule générale (I) selon l'une des revendications précédentes, et un excipient physiologiquement acceptable.

10

11. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) suivante :

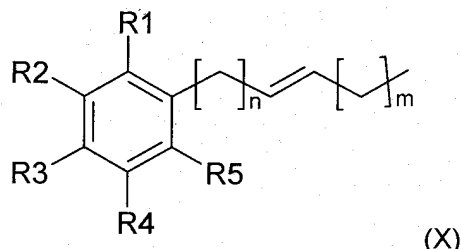


dans laquelle,

- n et m, sont des nombres entiers allant de 0 à 6, choisis indépendamment l'un de l'autre,
- 15 - R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement -OH, un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6 linéaires, ramifiés ou cycliques,
- 20 éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements -OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements -OH, et

dans laquelle au moins un groupement R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 représente un éther oxyde, une éther de silyle ou un ester, comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) réaction d'éthérification, de silylation ou d'estérification d'un composé comprenant un groupement phénolique pour obtenir un composé de formule (X) :



dans laquelle,

- 10 - n et m, sont des nombres entiers allant de 0 à 6, choisis indépendamment l'un de l'autre,
- R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, choisis indépendamment les uns des autres, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement -OH, un groupement sélectionné parmi les radicaux alkyles en C1-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques, les radicaux alcényle en C2-C6, linéaires, ramifiés ou cycliques,
- 15 éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements -OH, et les radicaux éther oxyde ayant de 1 à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, Si ou N et/ou substitués par un ou plusieurs groupements -OH, et
- 20 - au moins un des groupements R1 à R5 représente un radical éther oxyde, éther de silyle ou ester,

- 25 b) réaction de métathèse d'au moins deux composés de formule (X), identiques ou différents, en présence d'un catalyseur pour obtenir au moins un composé de formule (I).

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé phénolique de l'étape a) réagit avec de l'épichlorhydrine afin d'obtenir un composé de formule (X) dans lequel au moins un des groupements R1 à R5 représente un radical un O-méthyl oxirane.

30

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le composé de formule (X) obtenu lors de l'étape a) est un dérivé glycidylé de l'eugénol, du 4-vinyl guaiacol ou du

canolol.

14. Procédé selon l'une au moins des revendications 11 à 13, comprenant en outre une étape ultérieure d'hydroxylation du composé de formule (I) par déprotection d'au
- 5 moins un groupement O-méthyl oxirane.

15. Utilisation de composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou d'une composition selon la revendication 10, en tant que précurseur d'un polymère ou agent anti-oxydant.
- 10

- 16- Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou composition selon la revendication 10, pour son utilisation comme médicament.

17. Polymère thermodurcissable ou thermoplastique caractérisé en ce qu'il
- 15 comprend des sous-unités de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche  
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
nationalFA 806299  
FR 1462800

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 739 877 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 30 octobre 1996 (1996-10-30) * Formules (2) et (4); revendications; exemples Reference 3, 6-14 * -----	1-7,10, 15,17	C07D303/23 A61K8/49 A61K31/336 A23L1/30 C08G59/24
X	JP 2013 119608 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO) 17 juin 2013 (2013-06-17) * composé (b) * -----	1-7,10, 15-17	
X	EP 2 759 295 A1 (MAX PLANCK GES ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E V [DE]) 30 juillet 2014 (2014-07-30) * Formule (I); revendications 1-4, 13-15; composé 1 * -----	1-7,10, 16	
X	WO 2014/152714 A1 (UNIV CASE WESTERN RESERVE [US]) 25 septembre 2014 (2014-09-25) * Formule (III); alinéa [0029]; revendications 1, 13, 21; exemple 4 * -----	1-7,10, 15-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	JP H01 290642 A (HITACHI LTD) 22 novembre 1989 (1989-11-22) * Formule (1); pages 237, 252, 254 * -----	1-7,10, 15,17	C07D A23L A61K C08G
X	WO 03/004481 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 16 janvier 2003 (2003-01-16) * Bisphenol A epoxy resin; tableau 2 * -----	1,15,17	
X	WO 2013/130378 A1 (CYTEC TECH CORP [US]) 6 septembre 2013 (2013-09-06) * Formule (II); revendication 10 * -----	1,15,17	
		-/-	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mai 2015		Kirsch, Cécile	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche  
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
nationalFA 806299  
FR 1462800

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2012/139039 A2 (BRITISH COLUMBIA CANCER AGENCY [CA]; UNIV BRITISH COLUMBIA [CA]; ANDER) 11 octobre 2012 (2012-10-11) * Schéma synthétique 1; Formules B, C; exemples 1, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 17, 24, 27; composés 1-2, 4, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 29, 42, 45 *	1,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	PRASAD C R: "AGENTS ACTING ON THE CENTRAL NERVOUS SYSTEM. 14. 1-(P-ALKANOYLPHENOXY)-3-(N4-ARYLPiPERAZINY L)PROPAN-2-OLS. A NEW CLASS OF ANTIDEPRESSANTS", JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 15, no. 3, 1 janvier 1972 (1972-01-01), pages 286-291, XP000674757, ISSN: 0022-2623, DOI: 10.1021/JM00273A019 * composés 1,9,10 *	8-10	
X	Y M BEASLEY ET AL: "ANALGESICS. PART IV. SOME 3-ARYLOXY-1-As-PIPERIDEINOPROPAN-2-OL DERIVATIVES", JOURNAL OF PHARMACY AND PHARMACOLOGY, vol. 10, 1 janvier 1958 (1958-01-01), pages 103-111, XP055191154, DOI: 10.1111/j.2042-7158.1958.tb10279.x * Formule (III); page 104, dernier alinéa; page 107; page 108, 6ième alinéa *	8-10	
X	BE 788 492 A1 (FAHLBERG LIST VEB) 7 mars 1973 (1973-03-07) * Formule II; exemples 1, 3-4, 6-7 *	8-10	
		-/-	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mai 2015		Kirsch, Cécile	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche  
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
nationalFA 806299  
FR 1462800

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2008/085513 A1 (DU PONT [US]; KUNITSKY KEITH [US]; SHAH MUKESH C [US]; SHUEY STEVEN W) 17 juillet 2008 (2008-07-17) * pages 9, 16, 20; revendications; exemples; composé A *	8-10, 15-17	
X	DE 12 36 523 B (SANOL ARZNEI SCHWARZ GMBH) 16 mars 1967 (1967-03-16) * Formule II; tableau 1 *	8-10	
X	FR 2 218 094 A1 (LIADE SA LAB [ES]) 13 septembre 1974 (1974-09-13) * tableau 1 *	8-10	
X	FR 2 328 458 A1 (BAYER AG [DE]) 20 mai 1977 (1977-05-20) * page 9, étape a1); pages 12 à 13; exemples *	8-10	
X	WO 03/029234 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 10 avril 2003 (2003-04-10) * revendications; exemples 2, 5 *	8-10, 15, 17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 4 474 963 A (GOKEL GEORGE W [US]) 2 octobre 1984 (1984-10-02) * exemple 6 *	8-10	
X	WO 99/62894 A2 (DOW CHEMICAL CO [US]) 9 décembre 1999 (1999-12-09) * revendications; exemples 1-3, 5-8, 10-11, 15-32; tableaux I-IV *	1, 3, 4, 8, 10	
X	US 3 466 376 A (BRANDSTROM ARNE ELOF ET AL) 9 septembre 1969 (1969-09-09) * colonne 2, alinéa 2; exemples 1-2, 5-8, 11-12 *	8, 10	
----- -/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mai 2015		Kirsch, Cécile	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche  
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
nationalFA 806299  
FR 1462800

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JUSTIN A. M. LUMMISS ET AL: "Chemical Plants: High-Value Molecules from Essential Oils", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 134, no. 46, 21 novembre 2012 (2012-11-21), pages 18889-18891, XP055176716, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja310054d * Schémas 1-2; tableau 1; composé 4a *	11-14	
X	EP 1 275 674 A1 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 15 janvier 2003 (2003-01-15) * Formules (1)-(4); revendications; exemples *	17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mai 2015		Kirsch, Cécile	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE**  
**FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 806299  
FR 1462800

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:  
2-7, 9, 12-14

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:  
1, 8, 10, 11, 15-17

Raison pour la limitation de la recherche:

La phase initiale de la recherche a mis en évidence un très grand nombre de documents pertinents quant à la question de la nouveauté. Le nombre de documents trouvés est tel qu'il est impossible de déterminer quelles parties des revendications 1, 8, 10, 11 et 15 à 17 peuvent être considérées comme définissant un objet pour lequel une protection pourrait être légitimement demandée. Pour ces raisons, une recherche significative n'a pu être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet exposé dans les revendications 1, 8, 10, 11 et 15 à 17. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée.

La recherche portant sur les revendications 1, 8, 10, 11 et 15 à 17 a été circonscrite à l'objet des revendications 2-7, 9 et 12-14.



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1462800 FA 806299**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-05-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0739877	A2	30-10-1996	CA 2175142 A1	28-10-1996
			DE 69603531 D1	09-09-1999
			DE 69603531 T2	16-12-1999
			EP 0739877 A2	30-10-1996
			TW 408141 B	11-10-2000
			US 5939473 A	17-08-1999
			US 5939509 A	17-08-1999
JP 2013119608	A	17-06-2013	AUCUN	
EP 2759295	A1	30-07-2014	EP 2759295 A1	30-07-2014
			WO 2014118206 A1	07-08-2014
WO 2014152714	A1	25-09-2014	AUCUN	
JP H01290642	A	22-11-1989	AUCUN	
WO 03004481	A1	16-01-2003	AT 316081 T	15-02-2006
			DE 60208790 T2	02-11-2006
			EP 1406885 A1	14-04-2004
			ES 2252463 T3	16-05-2006
			US 2003105268 A1	05-06-2003
			US 2004049004 A1	11-03-2004
			WO 03004481 A1	16-01-2003
WO 2013130378	A1	06-09-2013	AU 2013226337 A1	15-05-2014
			CA 2865512 A1	06-09-2013
			CN 103946264 A	23-07-2014
			EP 2782946 A1	01-10-2014
			JP 2015508125 A	16-03-2015
			KR 20140138110 A	03-12-2014
			TW 201343708 A	01-11-2013
			US 2013225788 A1	29-08-2013
			WO 2013130378 A1	06-09-2013
WO 2012139039	A2	11-10-2012	EP 2693875 A2	12-02-2014
			US 2014248263 A1	04-09-2014
			WO 2012139039 A2	11-10-2012
BE 788492	A1	07-03-1973	BE 788492 A1	07-03-1973
			DE 2242629 A1	15-03-1973
WO 2008085513	A1	17-07-2008	EP 2102253 A1	23-09-2009
			US 2008167433 A1	10-07-2008
			WO 2008085513 A1	17-07-2008

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1462800 FA 806299**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-05-2015**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1236523	B	16-03-1967	BE 691159 A	16-05-1967
			DE 1236523 B	16-03-1967
			FR 5829 M	26-02-1968
			GB 1147032 A	02-04-1969
			NL 6618113 A	24-06-1968
			US 3309406 A	14-03-1967
-----				
FR 2218094	A1	13-09-1974	BE 808066 A1	15-03-1974
			DE 2359926 A1	29-08-1974
			ES 411826 A1	01-01-1976
			FR 2218094 A1	13-09-1974
			GB 1441976 A	07-07-1976
			NL 7317220 A	22-08-1974
-----				
FR 2328458	A1	20-05-1977	AT 344682 B	10-08-1978
			AT 345792 B	10-10-1978
			AU 502167 B2	12-07-1979
			AU 1879776 A	27-04-1978
			BE 847541 A1	22-04-1977
			BG 27732 A3	12-12-1979
			BG 31796 A3	15-03-1982
			CA 1085417 A1	09-09-1980
			CH 623562 A5	15-06-1981
			CH 630058 A5	28-05-1982
			CS 191322 B2	29-06-1979
			CS 191344 B2	29-06-1979
			DD 128555 A5	23-11-1977
			DE 2547524 A1	28-04-1977
			DK 480376 A	24-04-1977
			ES 452616 A1	16-01-1978
			FI 763010 A	24-04-1977
			FR 2328458 A1	20-05-1977
			GB 1497500 A	12-01-1978
			GR 61598 A1	02-12-1978
			HU 174097 B	28-11-1979
			IE 43745 B1	20-05-1981
			IL 50732 A	30-12-1979
			JP S5251352 A	25-04-1977
			JP S5935387 B2	28-08-1984
			LU 76057 A1	31-05-1977
			NL 7611683 A	26-04-1977
			NO 763442 A	26-04-1977
			PL 110002 B1	30-06-1980
			PL 193206 A1	12-03-1979
			PT 65737 A	01-11-1976
			RO 76883 A	30-08-1981

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1462800 FA 806299**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-05-2015**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		SE 432926 B	30-04-1984
		SU 639443 A3	25-12-1978
		SU 664559 A3	25-05-1979
		US 4110472 A	29-08-1978
		ZA 7606303 A	28-09-1977
WO 03029234	A1 10-04-2003	JP 2005506988 A	10-03-2005
		KR 20040050065 A	14-06-2004
		TW 1304414 B	21-12-2008
		US 6441121 B1	27-08-2002
		WO 03029234 A1	10-04-2003
US 4474963	A 02-10-1984	AUCUN	
WO 9962894	A2 09-12-1999	AU 4096399 A	20-12-1999
		BR 9911208 A	13-02-2001
		CN 1303382 A	11-07-2001
		DE 69917018 D1	09-06-2004
		DE 69917018 T2	24-03-2005
		EP 1080084 A2	07-03-2001
		JP 2002517387 A	18-06-2002
		TW 448164 B	01-08-2001
		WO 9962894 A2	09-12-1999
US 3466376	A 09-09-1969	BE 678208 A	01-09-1966
		CH 484053 A	15-01-1970
		DE 1294955 B	14-05-1969
		FI 42955 B	02-09-1970
		FI 44392 B	02-08-1971
		FR 5745 M	29-01-1968
		GB 1140508 A	22-01-1969
		GB 1140860 A	22-01-1969
		JP S50653 B1	10-01-1975
		JP S4929182 B1	01-08-1974
		JP S4930819 B1	16-08-1974
		NL 6605692 A	31-10-1966
		NO 115797 B	09-12-1968
		US 3466325 A	09-09-1969
		US 3466376 A	09-09-1969
		US 3631108 A	28-12-1971
EP 1275674	A1 15-01-2003	DE 60127660 T2	13-12-2007
		EP 1275674 A1	15-01-2003
		ES 2281412 T3	01-10-2007
		JP 3796176 B2	12-07-2006
		US 2003135011 A1	17-07-2003

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

